

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281337

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

C01G 19/00  
H01B 5/00  
// H01B 5/14

(21)Application number : 11-092998

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1999

(72)Inventor : FUJIWARA SHINJI  
SAEGUSA KUNIO

## (54) INDIUM OXIDE-TIN OXIDE POWDER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce ITO powder capable of reducing nitrogen load such a ammonia in waste water, excellent in sinterability and containing alkali metals, or the like, in low contents, which is composed of primary particles having a uniform size and is almost free from aggregation between the primary particles, and further, by which a highly dense ITO sintered body is obtained.

SOLUTION: In a method for producing the indium oxide-tin oxide powder, which comprises mixing a solution of an indium salt, a solution of a tin salt and an alkali solution to form a precipitate containing indium and tin, separating a solid from liquid, washing and drying the obtained precipitate and firing the resultant precipitate, a solution of an alkali hydroxide is used as the alkali solution, the content of the alkali metal contained in the dried precipitate is controlled to be not more than 200 ppm, and the firing is carried out in an atmosphere gas containing a gaseous hydrogen halide or a gaseous halogen in an amount of  $\geq 1$  vol.% at 600 to 1,300° C and the fired material is washed with water.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281337

(P2000-281337A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 1 G 19/00		C 0 1 G 19/00	A
H 0 1 B 5/00		H 0 1 B 5/00	F
// H 0 1 B 5/14		5/14	A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-92998	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年3月31日 (1999. 3. 31)	(72) 発明者	藤原 進治 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72) 発明者	三枝 邦夫 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 酸化インジウム-酸化錫粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】排水中にアンモニア等の窒素負荷を軽減し且つ焼結性に優れたアルカリ金属等の含有量が少ない、均一な大きさの一次粒子からなり、かつ一次粒子同士の凝集が比較的弱いく、高密度のITO焼結体を与える焼結性に優れたITO粉末を提供する。

【解決手段】インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させた後、固液分離、洗浄して得られた沈殿を乾燥した後に、焼成することによる酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法において、アルカリ水溶液が水酸化アルカリ水溶液であり、乾燥した後の沈殿のアルカリ金属含有量が200ppm以下であり、該焼成をハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスを1体積%以上含有する雰囲気ガス中で600℃以上1300℃以下で行った後に、水で洗浄することを特徴とするアルカリ金属含有量が10ppm以下である酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させた後、固液分離、洗浄して得られた沈殿を乾燥した後に、焼成することによる酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法において、アルカリ水溶液が水酸化アルカリ水溶液であり、乾燥した後の沈殿のアルカリ金属含有量が 200 ppm 以下であり、該焼成をハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスを 1 体積%以上含有する雰囲気ガス中で 600℃以上 1300℃以下で行った後に、水で洗浄することを特徴とするアルカリ金属含有量が 10 ppm 以下である酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法。

【請求項 2】乾燥後の沈殿のアルカリ金属含有量が 100 ppm 以下である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合する方法が、インジウム塩と錫塩の混合水溶液及び水酸化アルカリ水溶液を、40℃以上 100℃未満の水中に、反応中の pH が 4 以上 7 以下の範囲に維持されるよう供給する請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】反応中の pH が 5 以上 6 以下の範囲に維持されるよう供給する請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】800℃以上 1200℃以下で焼成する請求項 1～4 記載の製造方法。

【請求項 6】焼成し、水で洗浄した後に解砕する請求項 1～5 記載の製造方法。

【請求項 7】アルカリ金属含有量が 1 ppm 以下である請求項 1～6 記載の製造方法。

【請求項 8】水酸化アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである請求項 1～7 記載の製造方法。

【請求項 9】請求項 1～8 記載の方法により製造される、酸化錫の含有量が 2～20 重量%、BET 比表面積径が 0.05 μm 以上 1 μm 以下、純度 99.99 重量%以上ある酸化インジウム-酸化錫粉末。

【請求項 10】BET 比表面積径が 0.1 μm 以上 0.5 μm 以下である請求項 9 記載の酸化インジウム-酸化錫粉末。

【請求項 11】請求項 6 記載の方法により製造される、酸化錫の含有量が 2～20 重量%、BET 比表面積径が 0.05 μm 以上 1 μm 以下、累積粒度分布の 50% 径が 1 μm 以下ある酸化インジウム-酸化錫粉末。

【請求項 12】BET 比表面積径が 0.1 μm 以上 0.5 μm 以下である請求項 11 記載の酸化インジウム-酸化錫粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化インジウム-酸化錫粉末及びその製造方法に関する。さらに詳しく

は、排水中にアンモニア等の窒素負荷を軽減し且つ焼結性に優れたアルカリ金属等の含有量が少ない高純度の酸化インジウム-酸化錫粉末及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化錫を 2～20 重量%含有する、酸化インジウム-酸化錫 (Indium-Tin-Oxide、以下 ITO と略す) 薄膜は、高い導電性と優れた透光性を有するために、液晶ディスプレイ用の透明導電性膜として利用されている。

【0003】ITO 薄膜を形成させる方法としては、ITO 微粒子を基材に塗布する方法や、ITO 原料粉末を成形、焼結して得た ITO 焼結体ターゲットのスパッタリング法によって、基材面に ITO 膜を形成させる方法などが挙げら、近年このような ITO 焼結体ターゲットは純度 99.99% 以上で、例えば焼結体の相対密度 99% 以上の高密度品が求められている。

【0004】ITO 粉末の製造方法としては、インジウム塩と錫塩の混合水溶液と沈殿生成剤とを混合し、インジウムと錫を含む沈殿を得て、次いでこれを乾燥して焼成することにより、酸化錫が均一に分布した ITO 微粉末を製造する方法が特開昭 62-7627 号公報に開示されている。

【0005】しかしながら、上記製造方法において、ITO 粉末の前駆体として得られるインジウムと錫を含む沈殿はゲル状であるために、濾過等による固液分離が難しく、該沈殿の乾燥物は強固な塊状となり、また該乾燥物を焼成して得られる ITO 粉末にも、一次粒子が強固に固着した粗大な凝集粒子が多く含まれるために、解砕による微粒子化が容易でない。このような ITO 粉末を用いても前述の相対密度 99% 以上の高密度焼結体を製造することは難しい。

【0006】更に、上記製造方法において、沈殿生成剤としては一般的にアンモニア水、炭酸アンモニウム、尿素水溶液等のアルカリ水溶液が使用されるが、沈殿生成剤として水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の水酸化アルカリ水溶液を用いた場合にはインジウムと錫を含む沈殿を洗浄しても多量のアルカリ金属が残存し、かつ該沈殿を焼成しても最終的に得られる ITO 粉末中に多量のアルカリ金属が残留するため、アルカリ金属含有量が少なく、かつ高純度の ITO 粉末を得ることは困難である。

【0007】また、近年環境問題から、工業排水中に含まれるアンモニア分の規制が厳しくなり、沈殿生成剤にアンモニア水を用いることは極めて難しい状況にある。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】本発明の目的は、インジウム塩と錫塩の混合水溶液と沈殿生成剤とを混合して、インジウムと錫を含む沈殿を得て焼成する ITO 粉末の製造方法において、排水中にアンモニア等の窒素負荷を軽減し且つ焼結

性に優れたアルカリ金属等の含有量が少ない、均一な大きさの一次粒子からなり、かつ一次粒子同士の凝集が比較的弱いく、高密度のITO焼結体を与える焼結性に優れたITO粉末を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討の結果、インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させた後、固液分離、洗浄して得られた沈殿を乾燥した後に、焼成することによる酸化インジウム-酸化

錫粉末の製造方法において、アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の水酸化アルカリ水溶液を採用して、乾燥した後の沈殿のアルカリ金属含有量が200ppm以下として、更に、特定の焼成条件下で焼成した後に水で洗浄することによって、目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の(1)及び(2)を提供する。

(1) インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させた後、固液分離、洗浄して得られた沈殿を乾燥した後に、

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳しく説明する。本発明で使用されるインジウム塩の水溶液としては、例えば、水溶性のインジウム塩〔塩化インジウム( $\text{InCl}_3$ )、硝酸インジウム( $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ )、硫酸インジウム( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ )等〕の水溶性のインジウム塩を水に溶解させたもの、あるいは金属インジウムを塩酸水溶液や硝酸水溶液等に溶解させたもの等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】本発明で使用される錫塩の水溶液としては、例えば、塩化錫〔 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、硫酸錫( $\text{SnSO}_4$ )等〕の水溶性の錫塩を水に溶解させたもの、あるいは金属錫を塩酸水溶液等に溶解させたもの等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0012】インジウム塩の水溶液およびインジウム塩と錫塩の混合水溶液中のインジウム濃度は、特に限定は

されないが、20~400g/l程度の範囲のものが好ましい。インジウム濃度が20g/l未満では得られるITO粉末の生産性が低下して、工業的な製造方法としては好ましくない。

【0013】また、インジウム塩と錫塩の混合水溶液中の錫濃度としては、最終的に得ようとするITO粉末に含有される酸化錫量に対応して、インジウム濃度との関係で決定すれば良い。ITOの導電性を考慮して、最終的に得られるITO粉末中の酸化錫含有量が2~20重量%となるように、インジウム塩と錫塩の濃度の比率を選ぶことが好ましい。

【0014】次いで、インジウム塩と錫塩の混合水溶液とアルカリ水溶液とを混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させる。

【0015】インジウム塩と錫塩の混合水溶液とアルカリ水溶液とを混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させる方法としては、インジウム塩と錫塩の混合水溶液及びアルカリ水溶液を、40℃以上100℃未満の水中に、反応中のpHが4以上7以下、好ましくは5以上6以下の範囲に維持されるよう供給することが好ましい。

【0016】本発明において用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ水溶液を使用する。以下、アルカリ水溶液として水酸化ナトリウム水溶液を用いる方法を主体に説明するが、水酸化カリウム水溶液を用いる方法も、水酸化ナトリウム水溶液を用いる方法に準じて採用できる。

【0017】使用する水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化ナトリウムの濃度としては特に限定されないが、10~50重量%程度の範囲のものが好ましい。水酸化ナトリウム濃度が10重量%未満では得られるITO粉末の生産性が低下して、工業的な製造方法としては好ましくない。

【0018】反応方法としては例えば、まず反応槽に所定量、所定温度、所定pHの水(蒸留水あるいはイオン交換水等)を入れて攪拌する。次いで、攪拌を行いながら水中にインジウム塩と錫塩の混合水溶液および水酸化ナトリウム水溶液の供給を開始する。インジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給により、反応系のpHが低下するので、反応中のpHが4以上7以下の範囲に維持されるよう、必要量の水酸化ナトリウム水溶液を供給する。

【0019】所定のpHを維持する方法としては、例えばpHコントローラーと水酸化ナトリウム水溶液を供給するポンプとを連動させ、所定のpH値を下回った時にポンプが作動するようにする方法等で達成できる。

【0020】また、反応に用いるインジウム塩と錫塩の混合水溶液は強酸性を呈するため、該混合水溶液に水酸化ナトリウムを予め添加して、該水溶液のpHを、インジウムおよび錫の沈殿が生じない程度、例えばpH=0~2程度に調整しておくことも、反応中のpHを4以上7以下の範囲に維持するために好ましい方法の一つとし

て挙げられる。

【0021】反応槽に入れる水の温度は40℃以上100℃未満である。水温が40℃未満の場合、得られる沈殿の濾過性および乾燥後の解砕性が極度に悪化するために好ましくない。

【0022】インジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給速度は、工業的に有利な速度で供給することができる。供給速度としては、インジウムと錫を含む沈殿を析出させるスケールにより異なるが、インジウム塩と錫塩の混合水溶液の全量を供給する時間として、好ましくは10分以上300分以下、より好ましくは20分以上200分以下である。インジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給速度が300分を超えると、最終的に得られるITO粉末中の一次粒子同士の凝集が強くなる場合がある。

【0023】また、同時に供給する水酸化ナトリウム水溶液の供給速度は、反応中のpHが4以上7以下に維持できるように供給すれば良く特に限定されない。

【0024】反応中のpHは4以上7以下、好ましくは5以上6以下の範囲で一定に維持することが好ましい。このpH範囲でpHを一定に維持して反応させることで、均一な粒径で、かつ濾過性および乾燥後の解砕性が良好なインジウムと錫を含む沈殿を得ることができる。

【0025】反応中のpHが7を越えた範囲に維持して反応させた場合、微細なインジウムと錫を含む沈殿が得られるために、濾過が困難となるばかりでなく、乾燥後には強固な塊状となるために解砕性が悪化する。また、4未満の範囲に維持して反応させた場合、沈殿とならずに溶液中に溶解しているインジウム量が多くなり、最終的な収率が低下する。

【0026】反応中のpH変動の程度は、上記のpH範囲において、好ましくは±1.0以内、さらに好ましくは±0.5以内におさまるように制御する。

【0027】なお、反応の初期段階において、pHが4以上7以下の範囲外に振れる場合がある。特にインジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給を開始した直後の急激なpH低下と、その後の水酸化ナトリウム水溶液の供給による急激なpHの上昇を生じる場合もあるが、この現象が反応の初期のみであれば、得られるインジウムと錫を含む沈殿の濾過性や乾燥後の解砕性および焼成により得られるITO粉末の特性に支障をきたすことはない。

【0028】従って、この反応初期段階における急激なpH変動は許容できるものである。反応初期段階における急激なpH変動は、好ましくは全反応時間の10%以内の時間、さらに好ましくは5%以内の時間になるように反応させる。また、反応系において、局所的にあるいは瞬間的に上記範囲外にpHが振れる場合もありうるが、本発明の主旨を逸脱せず、本願発明の目的を達成できるかぎりにおいては、多少の振れは許容できるものである。

【0029】インジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給が

終了した後は、生成したインジウムと錫を含む沈殿を熟成することが好ましい。熟成の方法としては、生成したインジウムと錫を含む沈殿を含有する懸濁液を攪拌または静置する方法等が採用できる。熟成の温度としては、反応温度と同じ40℃以上100℃未満が好ましい。この熟成を行うことによって、粒子径の均一化が生じて、沈殿の濾過性や該沈殿の乾燥物の解砕性が一層向上する。

【0030】次いで、濾過等による固液分離を行って、熟成後のインジウムと錫を含む沈殿を採取する。濾過の方法は特に限定されず、吸引濾過、遠心分離、フィルタープレス等の方法が挙げられる。

【0031】また、濾過による固液分離後のインジウムと錫を含む沈殿には、インジウムおよび錫塩が水酸化ナトリウム水溶液と反応して副生成した塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム等の塩類が付着しているため、該沈殿を洗浄してこれら塩類をある程度除去することが必要である。

【0032】洗浄液としては、蒸留水やイオン交換水等の水、あるいはアンモニア水等を用いることができる。洗浄液にアンモニア水を用いた場合、洗浄時間の短縮効果が等から好ましい。この場合、アンモニア水のpHとしては、好ましくは8以上12以下、より好ましくはpH9.5以上10.5以下である。pHが12を超えるアンモニア水を用いて洗浄を行った場合、インジウムと錫を含む沈殿が再溶解する傾向があるのみならず、洗浄排水中のアンモニア濃度が高くなり、環境問題上好ましくない。

【0033】洗浄の程度としては、排水中のナトリウムイオン濃度が好ましくは200mg/L以下、より好ましくは100mg/L以下、更に好ましくは50mg/Lとなるまで洗浄する。これによって後述するインジウムと錫を含む沈殿のナトリウム含有量が200ppm以下、好ましくは100ppm以下となる。

【0034】次いで、固液分離、洗浄後のインジウムと錫を含む沈殿を乾燥する。乾燥温度は特に限定されず、沈殿物に付着した水分を除去できる程度の温度、例えば90～200℃程度で行えば良い。

【0035】このようにして得られたインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物は、凝集が非常に弱いものであって解砕は容易である。また、まったく解砕を行わなくても、最終的に得られるITO粉末の凝集の程度には、ほとんど影響しない。

【0036】また、得られるインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物のナトリウム含有量を200ppm以下、好ましくは100ppm以下とすることが必要である。インジウムと錫を含む沈殿の乾燥物のナトリウム含有量が200ppmを超える場合、後述の焼成によって得られるITO粉末中の一次粒子同士の強固に凝集した構造となり、一次粒子同士の凝集が弱く、焼結性に優れたIT

Ｏ粉末が得られない。

【0037】更に、従来の水酸化ナトリウムを用いる方法においては、ナトリウム含有量が10ppm以下のITO粉末を製造するために、インジウムと錫を含む沈殿のナトリウム含有量も、少なくとも10ppm未満にまで低減させておくことが必要であったが、本願発明においてはインジウムと錫を含む沈殿のナトリウム含有量を200ppm程度に低減しておけば、後述の焼成と水洗を組み合わせることによって、ナトリウム含有量が10ppm以下の高純度のITO粉末を得ることが可能となる。

【0038】次に、上記方法で得られたインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物を焼成することによってITO粉末とする。

【0039】焼成温度は600℃以上1300℃未満であることが必要である。好ましくは800℃以上1200℃以下である。焼成温度が600℃未満では、結晶化が十分でない。また焼成温度が1300℃を越える場合には、一次粒子が結晶成長し一部が凝集して、焼結性が良好なITO粉末が得られない場合がある。

【0040】焼成の雰囲気ガスとしては、空気、酸素、窒素あるいは塩化水素、臭化水素、沃化水素等のハロゲン化水素ガス、または塩素、臭素、要素等のハロゲンガス等を用いることができるが、ハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスを含有する雰囲気中での焼成が好ましく、塩化水素ガスを含有する雰囲気ガス中での焼成によって、最も凝集性の弱く、高純度なITO粉末を得ることができる。

【0041】ハロゲン化水素ガスあるいはハロゲンガス、特に塩化水素ガスを含有する雰囲気中で焼成する場合、雰囲気ガスの全体積に対して、該ガスを好ましくは1体積%以上、より好ましくは5体積%、さらに好ましくは10体積%以上含有する雰囲気ガス中にて焼成する。ハロゲン化水素ガスの濃度の上限は特に限定されないが、工業的な生産性の面から、好ましくは70体積%以下、より好ましくは50体積%以下、さらに好ましくは40体積%以下である。該ガスの希釈ガスとしてはアルゴン等の不活性ガス、窒素、酸素あるいは空気またはこれらの混合ガスを用いることができる。

【0042】ハロゲン化水素ガスあるいはハロゲンガスを含有する雰囲気ガス、特に塩化水素ガスを含有する雰囲気ガスは、600℃以上で導入することが好ましい。600℃未満の温度から、塩化水素ガスを含有する雰囲気ガスを導入すると、ITOの揮発損失が多くなり、収率が低下する等の問題が生ずる場合がある。また、所定温度で所定時間焼成した後は、塩化水素ガスを含有する雰囲気ガスの供給を止め、アルゴン等の不活性ガス、窒素、酸素あるいは空気またはこれらの混合ガスを含有する雰囲気ガスを供給し、冷却することが好ましい。

【0043】焼成における雰囲気ガスの圧力は特に限定

されず、工業的に用いられる範囲において任意に選ぶことができる。

【0044】適切な焼成の時間は雰囲気ガスの濃度や焼成の温度にも依存するので必ずしも限定されないが、好ましくは1分以上、より好ましくは10分以上である。

【0045】雰囲気ガスの供給源や供給方法は特に限定されない。原料であるインジウムと錫を含む原料が存在する反応系に上記の雰囲気ガスを導入することができれば良い。

【0046】焼成装置は必ずしも限定されず、いわゆる焼成炉を用いることができる。特に、ハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスをを用いる場合、焼成炉はハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスに腐食されない材質で構成されていることが好ましい。さらに雰囲気を調製できる構造を備えていることが望ましい。また、ハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスという腐食性ガスをを用いるので、焼成炉は気密性があることが望ましい。

【0047】工業的には連続方法で焼成することが好ましく、例えば、トンネル炉等を用いることができる。腐食性ガス雰囲気中での焼成の場合、焼成工程で用いられる装置、坩堝やボートは、アルミナ性、石英性、耐酸レンガあるいはグラファイト製であることが好ましい。

【0048】上記の製造方法により製造されたITO粉末はBET比表面積径（ITO粉末のBET比表面積とITOの理論密度から求めた値）が、好ましくは0.05μm以下1μm以下、さらに好ましくは0.1μm以上0.5μm以下の均一な一次粒子から構成される。またこれら一次粒子同士の凝集は比較的弱い。

【0049】また、上記の製造方法により製造されたITO粉末には、原料であるインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物に含まれるナトリウム分が塩化物としてITO粒子表面に残留している場合があり、焼成後にITO粉末を水で洗浄することによって、ナトリウム含有量が10ppm以下で、純度99.99%以上のITO粉末を得ることができる。また、ナトリウム含有量は1ppm以下も可能である。なお、ITO粉末のアルカリ金属の含有量は原子吸光法により測定した場合、ITO粉末が塩酸、りん酸、硫酸等の分析試薬に溶解し難いことや、これら分析試薬の純度の問題からその定量下限が10ppmの場合もあるが、グロー放電質量分析法（GDMS法）を用いてアルカリ金属の含有量を測定すると10ppm以下も測定可能である。

【0050】焼成後のITO粉末を水で洗浄する方法としては、焼成後のITO粉末を所定量の水に添加して、攪拌して分散させスラリー化させた後に、濾過等の固液分離等を行った後、水で洗浄する方法を採用することができる。濾過の方法は特に限定されず、吸引濾過、遠心分離、フィルタープレス等の方法が挙げられる。また、焼成後のITO粉末を所定量の水に添加して、攪拌して分散させた後に、該ITOスラリーのpHを好ましくは

6以上9以下、更に好ましくは7以上8以下に調整する方法により、濾過性が改善され短時間で濾過洗浄が終了する。またこの際添加するアンモニア水量は極微量であるので、濾過洗浄による生ずる排水中のアンモニア濃度は問題とはならない。

【0051】また、焼成し、水にて洗浄した後のITO粉末の累積粒度分布の50%径（平均凝集粒子径）は、インジウムと錫を含む沈殿を析出させる条件によって異なるが、約1μm以上となり、相対密度95%以上、好ましくは99%以上の高密度のITO焼結体が得られない場合があるが、このような場合にはITO粉末を解砕

することが好ましい。  
【0052】ITO粉末解砕方法としては特に限定されるものではなく、例えば通常工業的に用いられる、振動ミル、ボールミルやジェットミル等による解砕方法が挙げられるが、本願発明のITO粉末の解砕方法としては、ITO粉末中の一次粒子同士の凝集は弱いため、軽度の解砕、例えばボールミルやジェットミル等による程度の解砕を利用し得る。またボールミル解砕に際しては、乾式解砕または湿式解砕、またはこれらの組み合わせのいずれの方法も用いることができる。

【0053】ITO粉末の解砕に用いられる粉砕容器やボールとしては、粉砕容器としてはアルミナ製や樹脂製等のものを用いることができ、粉砕用のボールとしてはアルミナ製、ジルコニア製や樹脂製等のものを用いることができるが、ボールミル粉砕の際に粉砕容器やボールからの汚染が少ない、粉砕容器としては樹脂製で、粉砕用ボールとしては耐摩耗性の高いジルコニアボールを用いることが好ましく、更にボールミル解砕条件、例えば回転数、粉砕時間等を最適化することで高純度のITO粉末を得ることができる。

【0054】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0055】なお、本発明における各種測定は次のようにして行った。

1. 焼成後のITO粉末の累積粒度分布とBET比表面積の測定

(1) レーザー散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置（島津製作所社製、SALD-2000A型）を用いて測定した。

【0056】(2) フローソーブII、2300型（島津製作所社製）を用いてBET比表面積を測定した。また次式によってBET比表面積（DBET）を算出し、一次粒子径の目安とした。

$$DBET (\mu m) = 6 / (S * \rho)$$

$$S = BET \text{比表面積} (m^2/g)$$

$$\rho = ITO \text{比重} (g/cm^3)$$

【0057】2. インジウムと錫を含む沈殿物およびI

TO粉末中の不純物含有量の測定

インジウムと錫を含む沈殿の乾燥物のナトリウム含有量は、該乾燥物を塩酸溶解した後に原子吸光分析により、ITO粉末のナトリウム含有量はリン酸と硫酸で溶解した後に原子吸光法により測定した。これら測定方法における定量下限が10ppmであったことから、一部のITO粉末に関してはグロー放電質量分析法（GDMS法）によりナトリウムを含めた17元素（ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、カドミウム、アンチモン、鉛、ビスマス）の含有量を測定し、純度を測定した。

【0058】インジウム塩と錫塩の混合水溶液は、以下に示す2種類の方法で調整した。

(1) インジウム塩と錫塩の混合水溶液A

金属インジウム（純度99.999%）120g全量を35重量%塩酸水溶液約402gに溶解した後、別途、金属錫（純度99.995%）19.05kgを35重量%塩酸水溶液に溶解して49.00kgとした錫塩水溶液から57.1gを採取して混合して、インジウム塩と錫塩の混合水溶液の $SnO_2 / (In_2O_3 + SnO_2) = 10$ 重量%とした。次いで20重量%の水酸化ナトリウムを添加してインジウム塩と錫塩混合水溶液のpHを0.5±0.1に調整した。

【0059】(2) インジウム塩と錫塩の混合水溶液B  
金属インジウム（純度99.995%）160g全量を35重量%塩酸水溶液603gに溶解した後、別途、金属錫（純度99.995%）19.05kgを35重量%塩酸水溶液に溶解して49.00kgとした錫塩水溶液から85.6gを採取して混合して、インジウム塩と錫塩の混合水溶液の $SnO_2 / (In_2O_3 + SnO_2) = 10$ 重量%とした。次いで40重量%の水酸化ナトリウムを添加してインジウム塩と錫塩混合水溶液のpHを0.5±0.1に調整した。

【0060】塩化水素ガスは鶴見ソーダ（株）製のボンベ塩化水素（純度99.9%）を用いた。焼成手順は以下のとおり行った。原料であるインジウムと錫を含む沈殿物を乾燥して、石英製のボートに充填した。充填量は約100g、充填深さは約15mm程度とした。焼成は石英製炉芯管（直径58mm、長さ1200mm）を用いた管状炉（株式会社モトヤマ製、MS電気炉）で行った。昇温速度は800℃までは10℃/分、1100℃までは5℃/分とした。

【0061】雰囲気ガスとしては、室温から1000℃までは空気のみを流し、それ以降は所定濃度の塩化水素ガスを流した。雰囲気ガス濃度の調整は、流量計によりガス流量の調整により行った。雰囲気ガスである塩化水素ガスの希釈ガスとしては、空気を使用した。



【0062】所定の温度に至った後はその温度にて所定の時間保持した。所定の保持時間の経過後、空気のみを流して冷却し、目的とするITO粉末を、最初に原料としてのインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物を充填した石英ボート中に得た。

【0063】焼成により得たITO粉末は、水洗後に乾燥した。水洗方法は、焼成後のITO粉末約80gをイオン交換水約80gに投入し、30分攪拌の後に、アンモニア水を添加してpH=8に調整した後、吸引濾過し、洗浄後の排水中の塩素イオン濃度が1mg/L以下となるまでイオン交換水にて洗浄し、130℃にて乾燥した。

【0064】また、焼成後、洗浄により得たITO粉末については、湿式解砕を行った。湿式解砕は、ITO粉末25gと、エタノール100gと、直径5mmジルコニアボール1000gをポリエチレン製500mlポットに入れ、回転数100rpmにて6時間ボールミル解砕した後、減圧下にて乾燥し、解砕ITO粉末を得た。

【0065】また、解砕ITO粉末については、成形後、焼結を行った。成形は、100kg/cm<sup>2</sup>にて一軸加圧成形後、2.5ton/cm<sup>2</sup>の圧力にてCIP成形をおこなった。焼結は常圧の酸素雰囲気中、1600℃にて10時間焼結してITO焼結体を得た。得られた焼結体は、アルキメデス法にて焼結体の密度測定を行った。

#### 【0066】実施例1

2Lセパラブルフラスコ中にイオン交換水600mlを入れて55℃に保持した。この55℃のイオン交換水を攪拌しながら、インジウム塩と錫塩の混合水溶液A（インジウム濃度=297.8g/L、錫濃度=31.6g/L）と20%水酸化ナトリウム水溶液を、反応中のpHを5.5に維持するように、104分かけて同時に供給した。反応終了後、55℃にて30分攪拌の後に、20%水酸化ナトリウム水溶液にてpH=8に調整した。次に、得られた沈殿を吸引濾過後、アンモニア水にてpH=10に調整したイオン交換水約570mlにて5回洗浄した。洗浄5回目の洗浄排水のナトリウムイオン濃度は2mg/Lであった。次いで、この沈殿を130℃にて乾燥した。乾燥した沈殿のナトリウム含有量は18ppmであった。次に、上記乾燥物を1000℃から20体積%の塩化水素ガスを流しながら、1100℃で40分間焼成した後に水洗してITO粉末を得た。得られたITO粉末のナトリウム含有量は10ppm以下であった。またGDMS分析の結果、ナトリウム含有量は0.5ppm、珪素含有量は9ppm、鉄含有量は2ppmで、その他元素の含有量はすべて2ppm未満であり、ITO粉末の純度としては99.99%以上であった。更に、該粉末はBET比表面積が3.7m<sup>2</sup>/gでBET比表面積径が0.23μm、累積粒度分布の50%径が4.2μm、であった。また該ITO粉末を走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製：JSM-T220型）で観察したところ、一次粒子が約0.1~0.2μmで、一次粒子同士の凝集が弱いITO粉末であった。また、該ITO粉末を湿式解砕することによって、BET比表面積が6.0m<sup>2</sup>/gでBET比表面積径が0.14μm、累積粒度分布の50%径が0.9μmのITO粉末となった。

【0067】実施例2  
インジウム塩と錫塩の混合水溶液A（インジウム濃度=250.0g/L、錫濃度=26.6g/L）と20%水酸化ナトリウム水溶液を、反応中のpHを5.5に維持するように、115分かけて同時に供給し、インジウムと錫を含んだ沈殿を吸引濾過後、アンモニア水にてpH=10に調整したイオン交換水570gにて3回洗浄した以外は、実施例1と同様な方法でITO粉末を得た。洗浄3回目の洗浄排水のナトリウムイオン濃度は54mg/Lであり、この沈殿を130℃にて乾燥した。乾燥した沈殿のナトリウム含有量は104ppmであった。得られたITO粉末のナトリウム含有量は10ppm以下であり、BET比表面積が4.1m<sup>2</sup>/gでBET比表面積径が0.20μm、累積粒度分布の50%径が5.2μm、であった。また該ITO粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子が約0.1~0.2μmで、一次粒子同士の凝集が弱いITO粉末であった。また、該ITO粉末を湿式解砕することによって、BET比表面積が5.6m<sup>2</sup>/gでBET比表面積径が0.15μm、累積粒度分布の50%径が0.5μmのITO粉末となった。

#### 【0068】実施例3

インジウム塩と錫塩の混合水溶液A（インジウム濃度=279.7g/L、錫濃度=29.8g/L）と20%水酸化ナトリウム水溶液を、反応中のpHを5.0に維持するように、103分かけて同時に供給した以外は、実施例1と同様な方法でITO粉末を得た。洗浄5回目の洗浄排水のナトリウムイオン濃度は12mg/Lであり、この沈殿を130℃にて乾燥した。乾燥した沈殿のナトリウム含有量は6ppmであった。得られたITO粉末のナトリウム含有量は10ppm以下であり、BET比表面積が4.8m<sup>2</sup>/gでBET比表面積径が0.17μm、累積粒度分布の50%径が4.9μm、であった。また該ITO粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子が約0.1~0.2μmで、一次粒子同士の凝集が弱いITO粉末であった。また、該ITO粉末を湿式解砕することによって、BET比表面積が6.6m<sup>2</sup>/gでBET比表面積径が0.13μm、累積粒度分布の50%径が0.8μmのITO粉末となった。

#### 【0069】実施例4

2Lセパラブルフラスコ中にイオン交換水600mlを入れて55℃に保持した。この55℃のイオン交換水を



13  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33  
 34  
 35  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65  
 66  
 67  
 68  
 69  
 70  
 71  
 72  
 73  
 74  
 75  
 76  
 77  
 78  
 79  
 80  
 81  
 82  
 83  
 84  
 85  
 86  
 87  
 88  
 89  
 90  
 91  
 92  
 93  
 94  
 95  
 96  
 97  
 98  
 99  
 100  
 101  
 102  
 103  
 104  
 105  
 106  
 107  
 108  
 109  
 110  
 111  
 112  
 113  
 114  
 115  
 116  
 117  
 118  
 119  
 120  
 121  
 122  
 123  
 124  
 125  
 126  
 127  
 128  
 129  
 130  
 131  
 132  
 133  
 134  
 135  
 136  
 137  
 138  
 139  
 140  
 141  
 142  
 143  
 144  
 145  
 146  
 147  
 148  
 149  
 150  
 151  
 152  
 153  
 154  
 155  
 156  
 157  
 158  
 159  
 160  
 161  
 162  
 163  
 164  
 165  
 166  
 167  
 168  
 169  
 170  
 171  
 172  
 173  
 174  
 175  
 176  
 177  
 178  
 179  
 180  
 181  
 182  
 183  
 184  
 185  
 186  
 187  
 188  
 189  
 190  
 191  
 192  
 193  
 194  
 195  
 196  
 197  
 198  
 199  
 200  
 201  
 202  
 203  
 204  
 205  
 206  
 207  
 208  
 209  
 210  
 211  
 212  
 213  
 214  
 215  
 216  
 217  
 218  
 219  
 220  
 221  
 222  
 223  
 224  
 225  
 226  
 227  
 228  
 229  
 230  
 231  
 232  
 233  
 234  
 235  
 236  
 237  
 238  
 239  
 240  
 241  
 242  
 243  
 244  
 245  
 246  
 247  
 248  
 249  
 250  
 251  
 252  
 253  
 254  
 255  
 256  
 257  
 258  
 259  
 260  
 261  
 262  
 263  
 264  
 265  
 266  
 267  
 268  
 269  
 270  
 271  
 272  
 273  
 274  
 275  
 276  
 277  
 278  
 279  
 280  
 281  
 282  
 283  
 284  
 285  
 286  
 287  
 288  
 289  
 290  
 291  
 292  
 293  
 294  
 295  
 296  
 297  
 298  
 299  
 300  
 301  
 302  
 303  
 304  
 305  
 306  
 307  
 308  
 309  
 310  
 311  
 312  
 313  
 314  
 315  
 316  
 317  
 318  
 319  
 320  
 321  
 322  
 323  
 324  
 325  
 326  
 327  
 328  
 329  
 330  
 331  
 332  
 333  
 334  
 335  
 336  
 337  
 338  
 339  
 340  
 341  
 342  
 343  
 344  
 345  
 346  
 347  
 348  
 349  
 350  
 351  
 352  
 353  
 354  
 355  
 356  
 357  
 358  
 359  
 360  
 361  
 362  
 363  
 364  
 365  
 366  
 367  
 368  
 369  
 370  
 371  
 372  
 373  
 374  
 375  
 376  
 377  
 378  
 379  
 380  
 381  
 382  
 383  
 384  
 385  
 386  
 387  
 388  
 389  
 390  
 391  
 392  
 393  
 394  
 395  
 396  
 397  
 398  
 399  
 400  
 401  
 402  
 403  
 404  
 405  
 406  
 407  
 408  
 409  
 410  
 411  
 412  
 413  
 414  
 415  
 416  
 417  
 418  
 419  
 420  
 421  
 422  
 423  
 424  
 425  
 426  
 427  
 428  
 429  
 430  
 431  
 432  
 433  
 434  
 435  
 436  
 437  
 438  
 439  
 440  
 441  
 442  
 443  
 444  
 445  
 446  
 447  
 448  
 449  
 450  
 451  
 452  
 453  
 454  
 455  
 456  
 457  
 458  
 459  
 460  
 461  
 462  
 463  
 464  
 465  
 466  
 467  
 468  
 469  
 470  
 471  
 472  
 473  
 474  
 475  
 476  
 477  
 478  
 479  
 480  
 481  
 482  
 483  
 484  
 485  
 486  
 487  
 488  
 489  
 490  
 491  
 492  
 493  
 494  
 495  
 496  
 497  
 498  
 499  
 500  
 501  
 502  
 503  
 504  
 505  
 506  
 507  
 508  
 509  
 510  
 511  
 512  
 513  
 514  
 515  
 516  
 517  
 518  
 519  
 520  
 521  
 522  
 523  
 524  
 525  
 526  
 527  
 528  
 529  
 530  
 531  
 532  
 533  
 534  
 535  
 536  
 537  
 538  
 539  
 540  
 541  
 542  
 543  
 544  
 545  
 546  
 547  
 548  
 549  
 550  
 551  
 552  
 553  
 554  
 555  
 556  
 557  
 558  
 559  
 560  
 561  
 562  
 563  
 564  
 565  
 566  
 567  
 568  
 569  
 570  
 571  
 572  
 573  
 574  
 575  
 576  
 577  
 578  
 579  
 580  
 581  
 582  
 583  
 584  
 585  
 586  
 587  
 588  
 589  
 590  
 591  
 592  
 593  
 594  
 595  
 596  
 597  
 598  
 599  
 600  
 601  
 602  
 603  
 604  
 605  
 606  
 607  
 608  
 609  
 610  
 611  
 612  
 613  
 614  
 615  
 616  
 617  
 618  
 619  
 620  
 621  
 622  
 623  
 624  
 625  
 626  
 627  
 628  
 629  
 630  
 631  
 632  
 633  
 634  
 635  
 636  
 637  
 638  
 639  
 640  
 641  
 642  
 643  
 644  
 645  
 646  
 647  
 648  
 649  
 650  
 651  
 652  
 653  
 654  
 655  
 656  
 657  
 658  
 659  
 660  
 661  
 662  
 663  
 664  
 665  
 666  
 667  
 668  
 669  
 670  
 671  
 672  
 673  
 674  
 675  
 676  
 677  
 678  
 679  
 680  
 681  
 682  
 683  
 684  
 685  
 686  
 687  
 688  
 689  
 690  
 691  
 692  
 693  
 694  
 695  
 696  
 697  
 698  
 699  
 700  
 701  
 702  
 703  
 704  
 705  
 706  
 707  
 708  
 709  
 710  
 711  
 712  
 713  
 714  
 715  
 716  
 717  
 718  
 719  
 720  
 721  
 722  
 723  
 724  
 725  
 726  
 727  
 728  
 729  
 730  
 731  
 732  
 733  
 734  
 735  
 736  
 737  
 738  
 739  
 740  
 741  
 742  
 743  
 744  
 745  
 746  
 747  
 748  
 749  
 750  
 751  
 752  
 753  
 754  
 755  
 756  
 757  
 758  
 759  
 760  
 761  
 762  
 763  
 764  
 765  
 766  
 767  
 768  
 769  
 770  
 771  
 772  
 773  
 774  
 775  
 776  
 777  
 778  
 779  
 780  
 781  
 782  
 783  
 784  
 785  
 786  
 787  
 788  
 789  
 790  
 791  
 792  
 793  
 794  
 795  
 796  
 797  
 798  
 799  
 800  
 801  
 802  
 803  
 804  
 805  
 806  
 807  
 808  
 809  
 810  
 811  
 812  
 813  
 814  
 815  
 816  
 817  
 818  
 819  
 820  
 821  
 822  
 823  
 824  
 825  
 826  
 827  
 828  
 829  
 830  
 831  
 832  
 833  
 834  
 835  
 836  
 837  
 838  
 839  
 840  
 841  
 842  
 843  
 844  
 845  
 846  
 847  
 848  
 849  
 850  
 851  
 852  
 853  
 854  
 855  
 856  
 857  
 858  
 859  
 860  
 861  
 862  
 863  
 864  
 865  
 866  
 867  
 868  
 869  
 870  
 871  
 872  
 873  
 874  
 875  
 876  
 877  
 878  
 879  
 880  
 881  
 882  
 883  
 884  
 885  
 886  
 887  
 888  
 889  
 890  
 891  
 892  
 893  
 894  
 895  
 896  
 897  
 898  
 899  
 900  
 901  
 902  
 903  
 904  
 905  
 906  
 907  
 908  
 909  
 910  
 911  
 912  
 913  
 914  
 915  
 916  
 917  
 918  
 919  
 920  
 921  
 922  
 923  
 924  
 925  
 926  
 927  
 928  
 929  
 930  
 931  
 932  
 933  
 934  
 935  
 936  
 937  
 938  
 939  
 940  
 941  
 942  
 943  
 944  
 945  
 946  
 947  
 948  
 949  
 950  
 951  
 952  
 953  
 954  
 955  
 956  
 957  
 958  
 959  
 960  
 961  
 962  
 963  
 964  
 965  
 966  
 967  
 968  
 969  
 970  
 971  
 972  
 973  
 974  
 975  
 976  
 977  
 978  
 979  
 980  
 981  
 982  
 983  
 984  
 985  
 986  
 987  
 988  
 989  
 990  
 991  
 992  
 993  
 994  
 995  
 996  
 997  
 998  
 999  
 1000  
 1001  
 1002  
 1003  
 1004  
 1005  
 1006  
 1007  
 1008  
 1009  
 1010  
 1011  
 1012  
 1013  
 1014  
 1015  
 1016  
 1017  
 1018  
 1019  
 1020  
 1021  
 1022  
 1023  
 1024  
 1025  
 1026  
 1027  
 1028  
 1029  
 1030  
 1031  
 1032  
 1033  
 1034  
 1035  
 1036  
 1037  
 1038  
 1039  
 1040  
 1041  
 1042  
 1043  
 1044  
 1045  
 1046  
 1047  
 1048  
 1049  
 1050  
 1051  
 1052  
 1053  
 1054  
 1055  
 1056  
 1057  
 1058  
 1059  
 1060  
 1061  
 1062  
 1063  
 1064  
 1065  
 1066  
 1067  
 1068  
 1069  
 1070  
 1071  
 1072  
 1073  
 1074  
 1075  
 1076  
 1077  
 1078  
 1079  
 1080  
 1081  
 1082  
 1083  
 1084  
 1085  
 1086  
 1087  
 1088  
 1089  
 1090  
 1091  
 1092  
 1093  
 1094  
 1095  
 1096  
 1097  
 1098  
 1099  
 1100  
 1101  
 1102  
 1103  
 1104  
 1105  
 1106  
 1107  
 1108  
 1109  
 1110  
 1111  
 1112  
 1113  
 1114  
 1115  
 1116  
 1117  
 1118  
 1119  
 1120  
 1121  
 1122  
 1123  
 1124  
 1125  
 1126  
 1127  
 1128  
 1129  
 1130  
 1131  
 1132  
 1133  
 1134  
 1135  
 1136  
 1137  
 1138  
 1139  
 1140  
 1141  
 1142  
 1143  
 1144  
 1145  
 1146  
 1147  
 1148  
 1149  
 1150  
 1151  
 1152  
 1153  
 1154  
 1155  
 1156  
 1157  
 1158  
 1159  
 1160  
 1161  
 1162  
 1163  
 1164  
 1165  
 1166  
 1167  
 1168  
 1169  
 1170  
 1171  
 1172  
 1173  
 1174  
 1175  
 1176  
 1177  
 1178  
 1179  
 1180  
 1181  
 1182  
 1183  
 1184  
 1185  
 1186  
 1187  
 1188  
 1189  
 1190  
 1191  
 1192  
 1193  
 1194  
 1195  
 1196  
 1197  
 1198  
 1199  
 1200  
 1201  
 1202  
 1203  
 1204  
 1205  
 1206  
 1207  
 1208  
 1209  
 1210  
 1211  
 1212  
 1213  
 1214  
 1215  
 1216  
 1217  
 1218  
 1219  
 1220  
 1221  
 1222  
 1223  
 1224  
 1225  
 1226  
 1227  
 1228  
 1229  
 1230  
 1231  
 1232  
 1233  
 1234  
 1235  
 1236  
 1237  
 1238  
 1239  
 1240  
 1241  
 1242  
 1243  
 1244  
 1245  
 1246  
 1247  
 1248  
 1249  
 1250  
 1251  
 1252  
 1253  
 1254  
 1255  
 1256  
 1257  
 1258  
 1259  
 1260  
 1261  
 1262  
 1263  
 1264  
 1265  
 1266  
 1267  
 1268  
 1269  
 1270  
 1271  
 1272  
 1273  
 1274  
 1275  
 1276  
 1277  
 1278  
 1279  
 1280  
 1281  
 1282  
 1283  
 1284  
 1285  
 1286  
 1287  
 1288  
 1289  
 1290  
 1291  
 1292  
 1293  
 1294  
 1295  
 1296  
 1297  
 1298  
 1299  
 1300  
 1301  
 1302  
 1303  
 1304  
 1305  
 1306  
 1307  
 1308  
 1309  
 1310  
 1311  
 1312  
 1313  
 1314  
 1315  
 1316  
 1317  
 1318  
 1319  
 1320  
 1321  
 1322  
 1323  
 1324  
 1325  
 1326  
 1327  
 1328  
 1329  
 1330  
 1331  
 1332  
 1333  
 1334  
 1335  
 1336  
 1337  
 1338  
 1339  
 1340  
 1341  
 1342  
 1343  
 1344  
 1345  
 1346  
 1347  
 1348  
 1349  
 1350  
 1351  
 1352  
 1353  
 1354  
 1355  
 1356  
 1357  
 1358  
 1359  
 1360  
 1361  
 1362  
 1363  
 1364  
 1365  
 1366  
 1367  
 1368  
 1369  
 1370  
 1371  
 1372  
 1373  
 1374  
 1375  
 1376  
 1377  
 1378  
 1379  
 1380  
 1381  
 1382  
 1383  
 1384  
 1385  
 1386  
 1387  
 1388  
 1389  
 1390  
 1391  
 1392  
 1393  
 1394  
 1395  
 1396  
 1397  
 1398  
 1399  
 1400  
 1401  
 1402  
 1403  
 1404  
 1405  
 1406  
 1407  
 1408  
 1409  
 1410  
 1411  
 1412  
 1413  
 1414  
 1415  
 1416  
 1417  
 1418  
 1419  
 1420  
 1421  
 1422  
 1423  
 1424  
 1425  
 1426  
 1427  
 1428  
 1429  
 1430  
 1431  
 1432  
 1433  
 1434  
 1435  
 1436  
 1437  
 1438  
 1439  
 1440  
 1441  
 1442  
 1443  
 1444  
 1445  
 1446  
 1447  
 1448  
 1449  
 1450  
 1451  
 1452  
 1453  
 1454  
 1455  
 1456  
 1457  
 1458  
 1459  
 1460  
 1461  
 1462  
 1463  
 1464  
 1465  
 1466  
 1467  
 1468  
 1469  
 1470  
 1471  
 1472  
 1473  
 1474  
 1475  
 1476  
 1477  
 1478  
 1479  
 1480  
 1481  
 1482  
 1483  
 1484  
 1485  
 1486  
 1487  
 1488  
 1489  
 1490  
 1491  
 1492